第27卷 第4期 2015年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.4 Jul. 2015

热水器内胆腐蚀原因的电化学分析

赵国强 魏英华 李 京

中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要: 某品牌热水器使用8 a后内胆发生大面积腐蚀漏水。通过对相关区域进行宏观观察、金相分析和电化学分析,对内胆搪瓷涂层和镁合金牺牲阳极进行电化学测试以分析其失效原因。结果表明,经过多年使用搪瓷涂层性能下降、镁牺牲阳极失效,由于变形金属具有更负的开路电位,因此在筒身发生变形的区域更容易发生腐蚀,随后腐蚀发展直至穿孔,导致内胆漏水。

关键词: 热水器内胆 电化学腐蚀 失效分析

中图分类号: TG174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0371-04

Failure Analysis of Water Heater Tank Corrosion

ZHAO Guoqiang, WEI Yinghua, LI Jing

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: A leakages related failure occurred of an electric water heater tank after 8 a service. The material of the specific area of that failed tanker was examined by means of macroscopic and the enamel coating of the inner side of the tanker and the Mg alloy sacrificial anode were also examined by electrochemical methods. The results indicated that the performance of enamel film decreased and the Mg sacrificial anode was significantly degraded after several years' service; while the open circuit potential of twisted area of steel substrate is much negative in comparison with that of ordinary area, so it is more likely that corrosion may preferentially occur at the twisted area and then the corrosion develops till leaking.

Key words: water heater tank, electrochemical corrosion, failure analysis

1 前言

某品牌热水器设计使用寿命为12 a,该品牌的某热水器正常使用3 a后更换防腐镁棒,继续使用5 a后开始大面积漏水,漏水处存在锈迹。

拆解热水器后看到热水器内胆在出厂时进行了防腐处理,内胆表面具有烧结的搪瓷涂层,且安装了镁合金牺牲阳极,但是这些手段没能起到应有的防腐作用。采用电化学手段对该热水器内胆进行测试分析,以探求该热水器内胆防腐措施失效以及发生腐蚀的原因。

定稿日期: 2014-10-17

作者简介: 赵国强,男,1990年生,硕士

通讯作者: 魏英华,E-mail:yhwei@imr.ac.cn,研究方向为腐蚀与防护

DOI:10.11903/1002.6495.2014.303

2 实验方法

将热水器拆解,对热水器内胆漏水处进行宏观形貌观察。截取相关区域进行金相分析、腐蚀电位和电化学阻抗测试分析。

该品牌热水器内胆材料为SPCD钢,属于日本钢材标准(JIS标准系列),为冲压用冷轧碳素钢薄板及钢带,属于低碳钢。其化学成分(质量分数,%)为:C≤0.08,Mn≤0.45,P≤0.030,S≤0.025,余量为Fe。内胆表面为烧结的搪瓷涂层。

在内胆发生腐蚀处和完好处分别取样,使用金相砂纸打磨至2000#后抛光,用3%的硝酸酒精刻蚀,采用ZEISS-Observer.Z1m型光学显微镜进行金相观察。

对内胆基体的变形区和未变形区取样进行腐蚀电位测试,对内胆表面的搪瓷涂层进行电化学阻抗

谱测试 (EIS)，同时为探求防腐措施失效原因，对该热水器所使用的镁合金牺牲阳极进行EIS测试。测量开路电位在CorroTest 608型数据记录仪上进行。EIS测试在PAR273A电化学工作站和5210锁相放大器，测试溶液为自来水，采用三电极体系，所用参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。

3 检验结果及分析

3.1 宏观分析

拆解热水器发现热水器内胆外观无变形，漏点处为明显的腐蚀失效。内胆的形状为两个半球状封头中间连接一个圆筒箱体，封头与筒身之间采用翻边焊接方式连接。

剖开内胆从内部进行观察，发现在箱体与封头的焊接区附近存在大量锈迹，腐蚀几乎遍布整个箱体与封头的接头区域，部分区域已经发生腐蚀穿孔。

对封头与筒身的翻边焊接处的腐蚀区和未腐蚀区进行取样，进行金相分析和电化学测试。

3.2 金相分析

该热水器内胆材料属于低碳钢，金相组织显示基体为铁素体和珠光体，所有试样上均未发现明显裂纹。基体不同区域处晶粒尺寸相差较大，具体表现为钢材表面晶粒较为粗大、变形区部分晶粒尺寸异常。其原因是烧结搪瓷涂层过程中钢表面受热导致晶粒再结晶并长大；变形区由于存在残余应力，受热后发生的回复再结晶过程更加明显，表现为晶粒异常长大，如图1b所示。

图2为腐蚀区域的微观形貌，腐蚀从热水器内部起源，逐渐向四周发展。从腐蚀形态来看属于均匀腐蚀，未见点蚀、缝隙腐蚀等腐蚀类型的明显特征。采用更高的放大倍数对腐蚀较为微弱的区域进行观察，可见首先发生腐蚀的是珠光体 (图2b)。已有研究表明[1]，在相同情况下珠光体的自腐蚀电位比铁素体更负，因此腐蚀起源于珠光体。

3.3 自腐蚀电位分析

对热水器内胆未腐蚀区域进行取样，分别截取热水器内胆上未变形钢板制样，在室温下的自来水中进行自腐蚀电位测量。测试时间为24 h，测试结果如图3所示。

结果显示变形钢的开路电位比未变形钢的开路电位更负，因此在腐蚀环境中表面发生变形的钢与周围未变形的部分形成腐蚀电偶，变形区为腐蚀电偶的阳极，腐蚀速度增加。

根据热力学和电化学原理，金属的电化学位可表示为[2]：

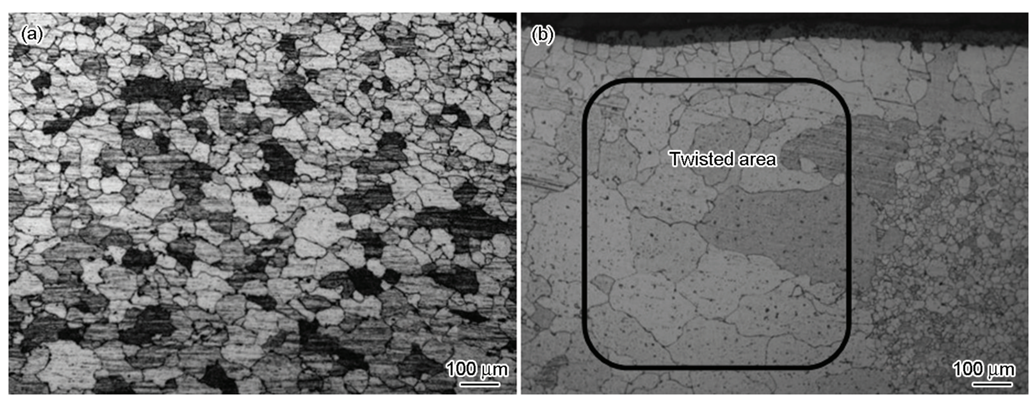


图1 筒身基体普通区域及变形区域的微观结构

Fig.1 Microstructures of vessel matrix of normal area (a) and twisted area (b)

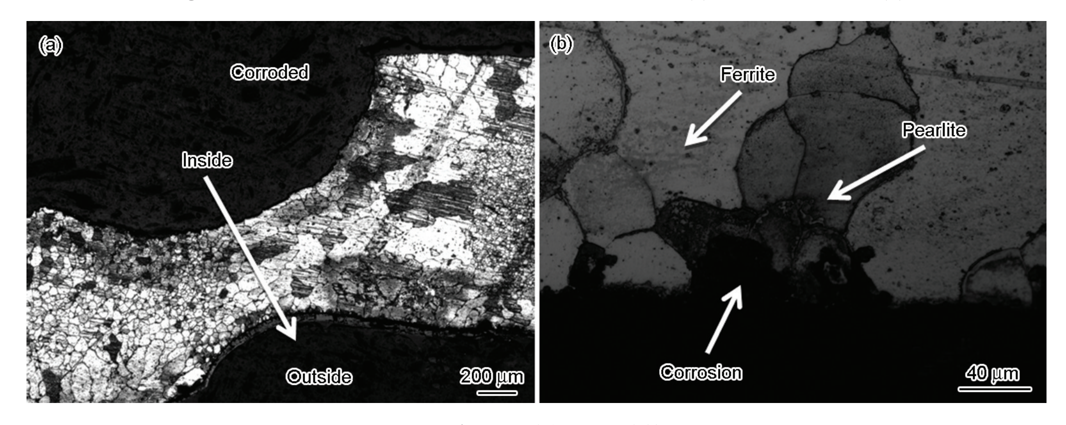
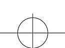


图2 腐蚀区域的微观结构

Fig.2 Microstructures of corroded area: (a) low magnification, (b) high magnification



$$\tilde{\mu}=\mu_0+RT\ln a+ZF\varphi$$

式中，μ_0为标准状态下金属的电化学位，R为气体常数，T为绝对温度，α为金属热力学活度，Z为金属离子化合价，F为法拉第常数，φ为金属的内电势。

经过推导，金属经受残余应力 ΔP 时，金属的化学位与应力的关系为[3]：

$$\tilde{\mu}=\mu_0+RT\ln a+V\Delta P$$

上述结果可定性地说明金属表面存在残余应力或者存在塑性变形时其电化学位增加，活性增大，为金属发生腐蚀提供了能量条件。

实际上已有相关研究人员定性地研究了金属的电位与金属的弹性变形[3,4]、塑性变形[5,6]或残余应力[7]之间的关系。结果显示不论是弹性变形还是塑性变形或者是残余应力，这些因素都能使金属晶格发生畸变，增加金属的活度从而导致金属的电化学位升高，表现为金属在溶液中的开路电位变负，因此变形区金属更易发生腐蚀。

3.4 阻抗分析

该品牌热水器内胆上为搪瓷涂层，在内胆上涂层完好的区域取样进行电化学阻抗测试，在不同的涂层完好区截取3个平行试样，记为Film-1，Film-2，Film-3。

由图4可见，涂覆了搪瓷涂层的内胆的Nyquist曲线具有两个容抗弧的特征，表明涂层底部均发生了不同程度的腐蚀。搪瓷涂层的等效电阻仅为10^4~10^5 $\Omega\cdot cm^2$左右，其腐蚀防护作用已经很差。即经过5 a的冷热水交替浸泡后，该搪瓷涂层的屏蔽性能下降很大，内胆中的自来水能较容易地渗透穿过涂层达到内胆金属表面导致金属发生腐蚀，内胆金属的腐蚀反应受氧扩散控制[8]。

该品牌热水器箱体内部连接着一根镁合金牺牲阳极，其目的是采用牺牲阳极对箱体进行阴极保护以减少热水器箱体的腐蚀。热水器漏水现象发生后，剖开热水器内胆取出该镁合金牺牲阳极，发现镁阳极表面存在大量的水垢，镁阳极的腐蚀量很少。另外，热水器内胆上出现的大量的腐蚀说明该镁合金牺牲阳极没有起到对热水器内胆的腐蚀保护作用。

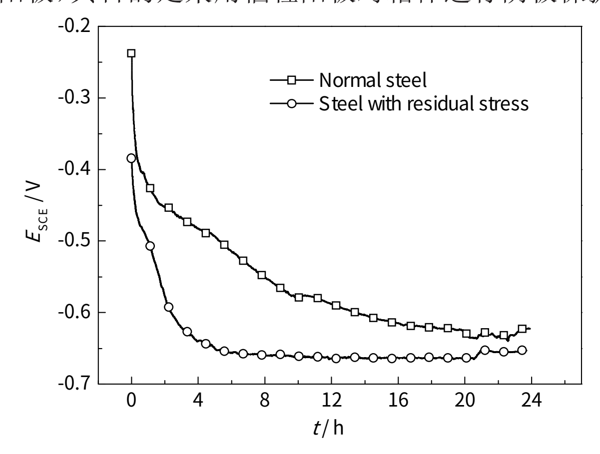


图3 变形/未变形钢在自来水中的开路电位

Fig.3 Open circuit potential of steel with/without residual stress in tap water

截取部分阳极在室温和50 ℃的自来水中进行电化学阻抗测试，结果如图5所示。从图中可见镁合金在两种温度的自来水中阻抗特性相似，曲线由高频下一不完整容抗弧和中低频下的一个完整容抗弧构成。笔者认为，高频下的不完整容抗弧代表了表面上的水垢层，这层水垢具有一定的致密度，能隔绝镁合金表面和外界溶液，相当于增大了镁合金牺牲阳极的接水电阻，导致镁合金阳极几乎不发生腐蚀，无法向热水器内胆提供足够的阴极保护电流，导致腐蚀大量发生[9]。

4 讨论

热水器内胆外观无变形，剖开热水器内胆发现漏点处为明显的腐蚀失效。总结上述原因，并结合腐蚀在实际中的发展过程，该品牌热水器内胆发生腐蚀的过程及其原因如下：

(1) 经过多年的在冷热水交替的环境中服役，热水器内胆上搪瓷涂层的等效电阻变得很小，表明在使用多年后该涂层的屏蔽性能变得很差，自来水等腐蚀溶液能较容易地渗透涂层达到金属表面使金属发生腐蚀。虽然涂层屏蔽性能变得很差，但由于腐蚀反应受氧扩散控制，热水器内胆这个相对封闭的环境导致氧气无法迅速补充，因此发生腐蚀的表面也是有限的。

(2) 虽然热水器内胆上预装了防腐镁棒，但由于热水器内胆内部的水垢无法及时清理，加上镁本身的存在就会增加水垢的形成，导致镁棒表面形成了较为致密的水垢层，大大增加了镁阳极的接水电阻，

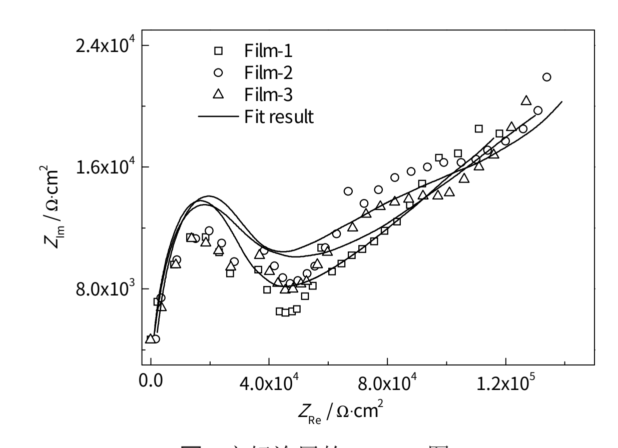


图4 完好涂层的Nyquist图

Fig.4 Nyquist plot of undamaged film (3 different samples)

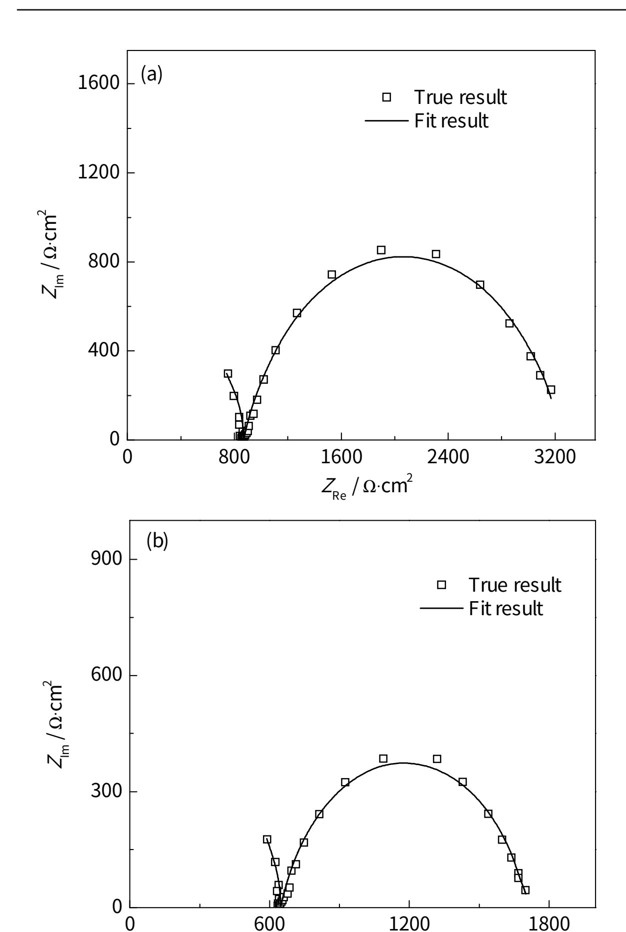


图5 镁合金牺牲阳极在室温和50 ℃自来水中的Nyquist图

Fig.5 Nyquist plots of Mg sacrificial anode in tap water at room temperature (a) and 50 ℃ (b)

使得镁阳极的防腐作用失效。另外，热水器内胆中水量不足，也会使镁阳极失去保护作用，同时干湿交替还会使涂层加速失效。

(3) 测量未发生腐蚀的变形和未变形的金属在自来水中的开路电位发现，与未变形金属相比，变形金属的开路电位更负，变形金属在二者构成的腐蚀电池中为阳极，腐蚀速度加快。因此，筒身金属发生变形处在涂层失效后迅速发生腐蚀。腐蚀产物的堆积使该处涂层破损，进而该处金属转化为裸露金属的腐蚀。

(4) 金相组织分析表明，热水器内胆金属组织为铁素体和珠光体。腐蚀区的金相组织表明腐蚀形式为穿晶腐蚀，首先发生腐蚀的组织为珠光体。

5 结论及建议

宏观形貌和金相分析表明，热水器内胆漏水是金属材料发生腐蚀导致的。搪瓷涂层在多年的使用过程中屏蔽作用下降，水渗透穿过涂层达到金属表面。筒身在与封头的焊缝附近有一变形区，变形区与未变形区形成腐蚀电偶，变形金属的开路电位更负，导致这个变形区是腐蚀电偶的阳极，成为腐蚀易发点。涂层失效后腐蚀在此处优先发生，腐蚀产物堆积使涂层破损失效，进一步加速腐蚀。微观组织表明腐蚀起源于基体上的珠光体。另外，由于水垢的积累导致热水器内部防腐镁棒的接水电阻过大，无法提供阴极保护电流。

建议选取更合适的内胆材料，减小应力对开路电位的影响。优化内胆连接的焊接工艺和内胆涂层的涂装工艺，增强焊缝区附近涂层的耐久性。从电化学保护角度来说，要定期清理热水器内胆，使用两年后要去除水垢以保持镁棒阳极的活性，只要镁阳极能够正常工作，且水箱内一直有水，热水器内胆就不会发生严重的腐蚀。

参考文献

[1] 王力伟, 杜翠伟, 刘智勇. Fe_3C和珠光体对低碳铁素体钢腐蚀电化学行为的影响 [J]. 金属学报, 2011, 47(10): 1227

[2] M.古德曼著. 金石译. 金属力学化学与腐蚀防护 [M]. 北京: 科学出版社, 1989

[3] 邵荣宽. 弹性变形金属的力学化学效应与服饰过程相关性的研究 [J]. 中国民航学院学报, 1997, 15(1): 67

[4] 王景茹, 朱立群, 饶思贤等. A3钢在弹性变形范围内的应变电极行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 226

[5] 许淳淳, 张新生, 胡刚. 塑性变形对AISI304不锈钢组织及耐蚀性的影响 [J]. 化工学报, 2003, 54(6): 790

[6] 王志英, 王俭秋, 韩恩厚等. 力学因素对管线钢应力腐蚀开裂裂纹萌生的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(5): 282

[7] 项忠维, 张伟奎, 李峰. 催化裂化装置膨胀节失效原因与措施 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 128

[8] 林海潮, 李谋成. 涂层下金属的腐蚀过程 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 180

[9] 张永君, 严川伟, 王福会. 镁阳极氧化膜微观结构和防护性能的比较 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(1): 1

